

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-061242
(43)Date of publication of application : 12.03.1993

(51)Int.CI. G03G 9/08
G03G 9/09
G03G 9/087

(21)Application number : 03-242402 (71)Applicant : CANON INC
(22)Date of filing : 29.08.1991 (72)Inventor : KASUYA TAKASHIGE
KANBAYASHI MAKOTO
NAKAMURA TATSUYA
NAGATSUKA TAKAYUKI

(54) COLOR TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a color toner for developing an electrostatic charge image having excellent releasability and capable of giving a full-color transparent sheet having excellent transparency and high quality by fixing at a low temp.

CONSTITUTION: When a color toner for developing an electrostatic charge image contg. at least resin and a colorant is produced by suspension polymn. in an aq. suspension, low m.p. wax having 10-50% crystallinity and 30-110° C m.p. is incorporated into the toner by 5-50wt.% and the content of an org. solvent and/or a polymerizable monomer is regulated to ≤1,000ppm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3091922

[Date of registration] 28.07.2000

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



119930170093061242

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-61242

(43)公開日 平成5年(1993)3月12日

(51)Int.Cl.⁵
G 0 3 G 9/08
9/09
9/087

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7144-2H
7144-2H

G 0 3 G 9/ 08
3 6 5
3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数1(全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-242402

(22)出願日 平成3年(1991)8月29日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 柏谷 貴重

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 神林 誠

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 中村 達哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用カラートナー

(57)【要約】

【目的】 低温で定着し、離型性に優れ、透明性に優れた品質の良いフルカラーのトランスペアレンシーシートを入手できる静電荷像現像用カラートナーを提供することにある。

【構成】 少なくとも樹脂及び着色剤を有し、水性懸濁液中で懸濁重合法により製造された静電荷像現像用カラートナーにおいて、結晶化度10～50%，融点30～110℃の低融点ワックスを5～50wt%含有し、且つ有機溶剤及びあるいは重合性単量体含有量が1,000ppm以下であることを特徴とする静電荷像現像用カラートナーである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも樹脂及び着色剤を有し、水性懸濁液中で懸濁重合法により製造された静電荷像現像用カラートナーにおいて、結晶化度10～50%，融点30～110℃の低融点ワックスを5～50wt%含有し、且つ有機溶剤及び／あるいは重合性単量体含有量が1,000ppm以下であることを特徴とする静電荷像現像用カラートナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、静電荷潜像を顕像化する方法に用いられ、特に低温定着性に優れたトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】記録体上の電気的、あるいは磁気的潜像等を顕像化するために、トナーと称される検電性、あるいは感磁性の微粒子を該潜像に吸着せしめて可視像とする画像形成方法がある。

【0003】その代表例である電子写真法としては、例えば米国特許第2,297,691号明細書等に記載されている如く多数の方法が知られている。この電子写真法においては、一般には、光導電性物質を利用し、種々の手段で感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像してトナー像を形成し、必要に応じて紙等の転写材にこのトナー像を転写した後、加熱、加圧あるいは溶剤蒸気等を用いてトナー像を該転写材等に定着する事により、複写物を得る。現在、複写物の定着の強度、転写物のハンドリングの容易さ、作業の快適性といった点で熱を利用した定着方法が主流をなしている。熱定着法としては、ヒートチャンバー法の如く輻射熱を利用した方法もあるが、熱したロール状の加熱体をトナー像に押し当てて定着する所謂熱ローラー定着法が、熱効率の高さと高速対応性と安全性の高さでもっとも多くの機械で採用されている。しかしながら、効率が高いとは言っても熱溶融に使用されるエネルギーは複写機内で占めるところはかなり大きなものであり、又直接溶融したトナー像と接触するためにトナーが熱ロールに付着して後の画像を汚す所謂オフセット現象や、甚だしくは被定着物ごと熱ロールに巻き付いてしまう所謂巻き付き現象が避け難いと言う欠点がある。

【0004】次に従来、一般的にフルカラー画像を形成する方法を説明する。感光体ドラムの感光体を一次帶電器によって均一に帶電し、原稿のマゼンタ画像信号にて変調されたレーザー光により画像露光を行ない、感光ドラム上に静電潜像を形成し、マゼンタトナーを保有するマゼンタ現像器により該静電潜像の現像を行ない、マゼンタトナー画像を形成する。次に搬送されてきた転写材に転写帶電器によって前記の感光ドラムに現像されたマゼンタトナー画像を転写する。

【0005】一方、前記の静電潜像の現像を行なった後

2

の感光体ドラムは、除電用帶電器により除電し、クリーニング手段によってクリーニングを行なった後、再び一次帶電器によって帶電し、同様にシアントナー画像の形成及び前記のマゼンタトナー画像を転写した転写材へのシアントナー画像の転写を行ない、さらにイエロー色、ブラック色と順次同様に行なって、4色のトナー画像を転写材に転写する。該4色のトナー画像を有する転写材を定着ローラーにより熱及び圧力の作用で定着することによりフルカラー画像を形成する。

10 【0006】該カラーの画像形成方法に使用されるトナーは、これに熱を印加した際の溶融性及び混色性が良いことが必要であり、軟化点が低く、且つ溶融粘度の低いシャープメント性の高いトナーを使用することが好ましい。

【0007】即ち、斯かるシャープメントトナーを使用することにより、複写物の色再現範囲を広め、原稿像に忠実なカラーコピーを得ることができる。

【0008】しかしながらこのシャープメント性の高いカラートナーは、定着ローラーとの親和性が高く、定着時に定着ローラーにオフセットし易い傾向にある。

【0009】特にカラー画像形成装置における定着装置の場合、転写材上にマゼンタ、シアン、イエロー、ブラックと複数層のトナー層が形成されるため、特にオフセットが発生しやすい傾向にある。

【0010】ここで従来においては、定着ローラーからのトナーの離型性を向上させるため、定着ローラーにシリコーンオイルの如き離型剤を塗布することが行なわれている。しかしながらこの画像形成方法においては、以下の不具合が生じていた。

【0011】すなわちオイル等の離型剤をローラーに塗付する現行の定着システムにおいては、本体の構成が複雑になることはもちろんのことこのオイル塗付が定着ローラーの短寿命化を促進するという弊害がつきまとった。

【0012】さらに近年多様な複写のニーズに伴ない、フィルム状の樹脂等を通紙する事が広く行なわれ始めているが、一般にはオーバーヘッドプロジェクター用フィルム別名トランスペアレンシーフィルムが良く知られているが、かかる定着方法においては、オイル塗付によるベタベタ感が避けられず、得られた画像の品質に大きな問題が残されていた。

【0013】こうした問題に対してオイル塗付を必要としない、定着システムの確立とそれを達成するための新規トナーの開発にかかる期待は大なるものであった。

【0014】上記の課題に対してワックス等の離型剤を含有したトナーや懸濁重合法トナーが提案されている（特公昭36-10231号公報）。この懸濁重合法においては重合性単量体および着色剤（更に必要に応じ重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤その他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、こ

の単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相（例えば水相）中に適当な攪拌機を用いて分散し同時に重合反応を行なわせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得るものである。

【0015】この懸濁重合法では、水という極性の大なる分散媒中で単量体組成物の液滴を生成せしめるため、単量体組成物に含まれる極性基を有する成分は水相との界面である表層部に存在し易く、非極性の成分は表層部に存在しないという、いわゆる擬似カプセル構造をとる。この製法上の特徴を活用し、他の粉碎法では使用できない低融点のワックスを含有させることができるのである。

【0016】重合法によるトナーは、この低融点のワックスの内包化により、耐ブロッキング性と低温定着という相反する性能を両立することが可能である。すなわち、低融点ワックスが内包化されていることにより、耐ブロッキング性能を低下させることなく、低温で溶融するワックスによりトナー中の熱伝導性が向上し、その結果、低温定着が可能となる。またさらに好ましいことは、定着時に融解したワックスが離型剤としても働くため、定着ローラーにオイル等の離型剤を塗布することなく、高温オフセットを防止することが可能となる。

【0017】しかしながらワックスを内包化した重合トナーにおいても確かに定着時に有利な性能を発揮するものの、転写材にトランスペアレンシーフィルムを用いた際、定着後の画像の透明性が若干落ちてしまう問題が生じてしまった。

【0018】かかる定着後の画像透明性劣化を防止する為にその含有されるワックスの量を減少させる事も考えられるが、この方法ではトナーの離型性を減少させる事になり逆に充分な離型効果が得られる様にある程度以上のワックスを内包化しようとすると、どうしても上記の現象が避けられなくなってしまう。

【0019】さらにトランスペアレンシーフィルム等を作製する場合は、転写材上のトナーの光透過性が強く要求され、そのため通常定着スピードをより遅くしてトナーを充分溶融せしめることが一般に良くなされているが、かかる場合には、転写材上のトナーが定着時により顎著にオフセットしやすくなる傾向にある。それゆえ紙上のトナー層を定着する場合以上にオフセットがきびしくなり、より充分な離型効果を発揮できる様トナーに内包化されるワックスの量も、どうしても多めに設計せざるを得なくなってくる。

【0020】さらにこうしたワックスを内包化したトナーを用いて画像を形成する方法におけるトランスペアレンシーフィルムの透明性ダウンは、ワックス自身の結晶化に伴なう白濁であることが確認された。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、これまで水性媒体中の懸濁重合では重合が粒子界面から始ま

り、極性成分は界面付近に集中し非極性成分は中心部に集まる性質を利用して、通常の混練・粉碎に頼るトナー製造方法では製造不可能なぐらいたくさんを多量に含有させた重合トナーを開発し、低温で定着可能で定着時に定着器への離型剤の塗布を必要としないトナーを得た。

【0022】懸濁重合法では、ステレンーアクリル系のビニル系重合性単量体の場合重合開始剂量を0.5~2.0重量%とし、開始剤の半減期が0.5~3.0時間になるよう重合温度を設定すると、大旨熟定トナーとして使用可能なトナー組成物を得る事が出来る。

【0023】この設定で重合転化率が90%以上になれば攪拌を停止してもトナー粒子が合体して餅状になる事は無くなり、重合転化率が97.8%に達した時点で取り出して乾燥すれば、何の問題も無くトナーとして使用可能となる。

【0024】しかしながら、この重合トナー系中に低温溶融のワックスを多量に含有させると、通常の環境下では何ら問題なく良質な画像を得ることが出来るが、高温な環境に放置すると著しく現像性が低下するという現象が発生した。

【0025】本発明の目的は、上述のごとき問題を解決した静電荷像現像用カラートナーを提供する事にある。

【0026】本発明の別の目的は、低温で定着し、離型性に優れ、安定して高い現像性を示す静電荷像現像用カラートナーを提供する事にある。

【0027】更に本発明の目的は、オイル塗付することなしに定着し、品質の優れたフルカラー画像入手できる静電荷像現像用カラートナーを提供することにある。

【0028】本発明の目的は、透明性に優れた品質の良いフルカラーのトランスペアレンシーシート入手できる静電荷像現像用カラートナーを提供することにある。

【0029】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明の目的は、少なくとも樹脂及び着色剤を有するトナーにおいて、結晶化度10~50%，融点30~110℃の低融点ワックスを5~50wt%含有し、且つ有機溶剤及び、あるいは重合性単量体含有量が1,000ppm以下とする事により達成することが出来る。

【0030】本発明のトナーは、水性懸濁液中にトナーとして必要とされる成分を重合性単量体中に溶解あるいは分散した重合性単量体系をトナー粒子径の液滴を形成した後、重合性単量体を重合せしめて最終的にトナー中の有機溶媒成分、特に重合性単量体の含量を1,000ppm以下とする事に依って製造出来る。

【0031】以下に本発明を詳述する。

【0032】前述したように、懸濁重合法に依れば重合体中の低分子量成分及び無極性成分をトナー粒子中心部に内包化することが出来る。一方懸濁重合法は重合反応が進むにつれて重合性単量体系の粘度が増大し、ラジカ

ル種や重合性単量体の移動が困難になり、系内に未反応の重合性単量体が残留し易い。通常の粉碎法によるトナーの場合、トナー用樹脂の製造時、或は溶融混練時にかける熱により残留重合性単量体を追い出すことが出来るが、直接トナーを製造する懸濁重合法トナーの場合には高い熱を加える事は出来ないので通常の粉碎法トナーに比べると多量の重合性単量体がトナー中に内蔵されて残る事になる。ここでこの懸濁重合法に依るトナーを水の存在しない状態で高温に放置すると、未反応の重合性単量体が徐々に表面から揮散してゆく時に、内部の低分子量成分や無極性成分、つまり低融点ワックスを表面部に搬送し残してゆく事に依ってトナーの現像性を劣化させるものと思われる。トナー中には、重合性単量体以外にも揮発性の有機溶媒成分が微量存在し、これらを含めて全溶剤成分の含有量を、懸濁重合法トナー製造時に1,000 ppm以下になるよう規制する事に依って多量の低融点ワックスを内包化したまま高温下に放置しても劣化する事のないトナーを得ることが出来た。

【0033】本発明に使用される低融点ワックスとしては、環球法 (JIS K 2531) に依る軟化点が30~110°C、好ましくは50~100°Cを有するものが望ましい。110°Cを超えると、低温定着の目的を達し難くなり、多量に使用した場合には造粒が困難になる。又、30°C未満ではトナー中に保持する事が困難になり、トナーの結着樹脂あるいは定着ローラーに塗布されている離型剤等と混和し易くなり、粘度も低くなり過ぎて逆に離型性が低下するので好ましくない。含有量としては、5%以上で定着性への効果があらわれ使用量の増加に伴って性能の向上が見られるが、50%以上ではトナー中の着色剤の分散不均一、造粒の不安定化、表面への溶出等の弊害が顕著となりだすので、5~50%、好

$$\chi = \frac{\Sigma I_c}{\Sigma I_{c100}} \times 100$$

$$\chi = (1 - \frac{\Sigma I_a}{\Sigma I_{a100}}) \times 100$$

I_c : 未知試料の結晶質部分の散乱強度

I_a : 未知試料の非晶質部分の散乱強度

I_{c100} : 100%結晶質試料の散乱強度

I_{a100} : 100%非晶質試料の散乱強度

本発明に使用されるポリアルキレンの単量体としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテノン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネノン-1、デセノン-1のような直鎖のα-オレフィンおよび分枝部分が末端にあるような分枝α-オレフィンおよびこれらの不飽和基の位置の異なるアルキレン等があげられ、これらの単独重合アルキレンもしくはこれらの共重合アルキレンが例示される。

【0041】本発明に使用される重合性単量体系を構成

ましくは10~40%とするのが望ましい。又、本トナーを製造する上で水中に乳化したりせず、トナー内部深く存在させるためには、ワックスとしてはなるべく無極性である事が望ましい。

【0034】更に本発明に用いられるワックスの特徴の一つは、結晶化度が10~50%であることにある。

【0035】本発明者の鋭意検討の結果、カラートナーに結晶化度10~50%（より好ましくは、20~35%）であるワックスを含有することによりトランスペアレンシー画像の透明性を損うことなしにトナーの定着性、耐オフセット性を改善できることを見出した。

【0036】結晶化度が50%を超えるとトランスペアレンシー画像の透明性が著しく悪化し、結晶化度が10%未満となるとトナーの保存性、流動性の劣化が生じる。

【0037】本発明に用いる結晶化度10~50%のワックスとしては、ポリアルキレン類が挙げられる。

【0038】なお、本発明におけるポリアルキレンの結晶化度とは、X線回折法によるもので、結晶による回折パターンはシャープなピークになり、非晶質による散乱は非常にブロードなハローになる。結晶質と非晶質が混在している場合には、試料全体に対する結晶質の割合を結晶化度という。

【0039】X線の全散乱強度（コントラスト散乱を除いた干渉性散乱の強度）は、結晶質と非晶質の量比にかかわらず常に一定になる。したがって、100%結晶質か非晶質の標準試料を用いて、次式いずれかによって結晶化度 χ （%）が求められる。

【0040】

【数1】

… (1)

… (2)

する重合性単量体、及び着色剤等のトナー特性付与剤としては以下のものが挙げられる。

【0042】重合性単量体としては、スチレン・o-メチルスチレン・m-メチルスチレン・p-メチルスチレン・p-メトキシスチレン・p-エチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリル酸メチル・アクリル酸エチル・アクリル酸n-ブチル・アクリル酸イソブチル・アクリル酸n-プロピル・アクリル酸n-オクチル・アクリル酸ドデシル・アクリル酸2-エチルヘキシル・アクリル酸ステアリル・アクリル酸2-クロルエチル・アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル・メタクリル酸エチル・メタクリル酸n-ブロピル・メタクリル酸n-ブチル・メタクリル酸イソブチル

・メタクリル酸n-オクチル・メタクリル酸ドデシル・メタクリル酸2-エチルヘキシル・メタクリル酸ステアリル・メタクリル酸フェニル・メタクリル酸ジメチルアミノエチル・メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル類その他のアクリロニトリル・メタクリロニトリル・アクリルアミド等の単量体が挙げられる。

【0043】これらの単量体は単独、または混合して使用し得る。上述の単量体の中でも、スチレンまたはスチレン誘導体を単独で、あるいはほかの単量体と混合して使用する事がトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

【0044】本発明では、単量体系に樹脂を添加して重合しても良い。例えば、単量体では水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用できないアミノ基、カルボン酸基、水酸基、スルfonyl酸基、グリシジル基、ニトリル基等親水性官能基含有の単量体成分をトナー中に導入したい時には、これらとスチレンあるいはエチレン等ビニル化合物とのランダム共重合体、ブロック共重合体、あるいはグラフト共重合体等、共重合体の形にして、あるいはポリエステル、ポリアミド等の重縮合体、ポリエーテル、ポリイミン等重付加重合体の形で使用が可能となる。こうした極性官能基を含む高分子重合体をトナー中に共存させると、前述のワックス成分を相分離させ、より内包化が強力となり、本発明の目的とするトナーの性能を向上させるのでその使用が望ましい。その使用量としては、1~20w.t%が好ましい。又これら極性官能基を含む高分子重合体の平均分子量は5,000以上が好ましく用いられる。5,000以下、特に4,000以下では、本重合体が表面付近に集中し易い事から、現像性、耐ブロッキング性等に悪い影響が起り易くなり好ましくない。又、単量体を重合して得られるトナーの分子量範囲とは異なる分子量の重合体を単量体中に溶解して重合すれば、分子量分布の広い、耐オフセット性の高いトナーを得ることが出来る。

【0045】本発明で用いられる着色剤としては、公知のものが使用出来、カーボンブラック、鉄黒、C.I.ダイレクトレッド1、C.I.ベーシックレッド1、C.I.モーダントレッド30、C.I.ダイレクトブルー1、C.I.ダイレクトブルー2、C.I.アシッドブルー15、C.I.ベーシックブルー3、C.I.ベーシックブルー5、C.I.モーダントブルー7、C.I.ダイレクトグリーン6、C.I.ベーシックグリーン4、C.I.ベーシックグリーン6等の染料、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファーストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジGTR、ベンジンオレンジG、カドミウムレッド4R、ウォッチングレッドカルシウム塩、ブリリアントカーミン3B、ファストバイ

オレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、キナクリドン、ローダミンレーキ、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等の顔料がある。本発明においては重合法を用いてトナーを得るため、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは表面改質、例えば重合阻害の無い物質に依る疎水化処理を施しておいたほうが良い。特に、染料系やカーボンブラックは重合阻害性を有しているものが多いので、使用の際には注意を要する。染料系を表面処理する好ましい方法としては、予めこれらの染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられる。

【0046】カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質、例えばボリオルガノシロキサンあるいはポリエチレングリコール等とグラフト化処理を行なうのも良い。他の顔料類は、カーボンブラック程重合阻害性の強いものは少ないが、重合性単量体への分散を考えても同様の処理をしたほうが良い。

【0047】本発明に係るトナーには、荷電特性を安定化するために荷電制御剤を配合しても良い。その際トナーの色調に影響を与えない無色又は淡色の荷電制御剤が好ましい。

【0048】本発明に使用する重合開始剤としては重合反応時に半減期0.5~30時間であるものを、重合性単量体の0.5~20重量%の添加量で重合反応を行なうと、分子量1万~10万の間に極大を有する重合体を得、トナーに望ましい強度と適当な溶融特性を与えることが出来る。重合開始剤例としては、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルペーオキサイド、メチルエチルケトンペーオキサイド、ジイソプロピルペーオキシカーボネート、クメンヒドロペーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルペーオキサイド、ラウロイルペーオキサイド等の過酸化物系重合開始剤が挙げられる。

【0049】本発明では、架橋剤を添加しても良く、好ましい添加量としては、0.001~15重量%である。

【0050】本発明のトナー製造方法では、一般に上述のトナー組成物、すなわち重合性単量体中に着色剤、離型剤、可塑剤、結着剤、荷電制御剤、架橋剤、磁性体等トナーとして必要な成分及びその他の添加剤、例えば重合反応で生成する重合体の粘度を低下させるために入れる有機溶媒、分散剤等を適宜加えて、ホモジナイザー、

ボールミル、コロイドミル、超音波分散機等の分散機に依って均一に溶解または分散せしめた単量体系を、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁する。この時、高速攪拌機もしくは超音波分散機のような高速分散機を使用して一気に所望のトナー粒子のサイズとするほうが、得られるトナー粒子の粒径がシャープになる。重合開始剤添加の時期としては、重合性単量体中に他の添加剤を添加する時同時に加えても良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。又、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単量体あるいは溶媒に溶解した重合開始剤を加える事も出来る。

【0051】造粒後は、通常の攪拌機を用いて、粒子状態が維持され且粒子の浮遊・沈降が防止される程度の攪拌を行なえば良い。

【0052】本発明の懸濁重合法においては、分散安定剤として公知の界面活性剤や有機・無機分散剤が使用出来、中でも無機分散剤が有害な超微粉を生じ難く、その立体障害性により分散安定性を得ているので反応温度を変化させても安定性が崩れ難く、洗浄も容易でトナーに悪影響を与える難いので、好ましく使用出来る。こうした無機分散剤の例としては、磷酸カルシウム、磷酸マグネシウム、磷酸アルミニウム、磷酸亜鉛等の磷酸多価金属塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、メタ硅酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、ペントナイト、アルミナ等の無機酸化物が挙げられる。

【0053】これらの無機分散剤は、重合性単量体100重量部に対して、0.2~20重量部を単独で使用する事が望ましいが、超微粒子を発生し難いもののトナーの微粒化はやや苦手であるので、0.001~0.1重量部の界面活性剤を併用しても良い。

【0054】界面活性剤としては、例えばドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等が挙げられる。

【0055】これら無機分散剤を用いる場合には、そのまま使用しても良いが、より細かい粒子を得るため、水系媒体中にて該無機分散剤粒子を生成させることが出来る。例えば、磷酸カルシウムの場合、高速攪拌下、磷酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合して、水不溶性の磷酸カルシウムを生成させることが出来、より均一で細かな分散が可能となる。この時、同時に水溶性の塩化ナトリウム塩が副生するが、水系媒体中に水溶性塩が存在すると、重合性単量体の水への溶解が抑制されて、乳化重合に依る超微粒トナーが発生し難くなるので、より好都合である。重合反応終期に残存重合性単量体を除去する時には障害となることから、水系媒

体を交換するか、イオン交換樹脂で脱塩したほうが良い。無機分散剤は、重合終了後酸あるいはアルカリで溶解して、ほぼ完全に取り除くことが出来る。

【0056】前記重合工程においては、重合温度は40℃以上、一般には50~90℃の温度に設定して重合を行なう。この温度範囲で重合を行なうと、内部に封じられるべき離型剤やワックスの類が、相分離により析出して内包化がより完全となる。残存する重合性単量体を消費するために、重合反応終期ならば、反応温度を90~150℃にまで上げる事は可能である。

【0057】前記条件下では重合転化率90%まではほぼ直線的に転化率は上がるが、トナーが固形化する90%以上では重合度の上昇が鈍り、重合転化率95%以上では非常に遅くなる。そのまま重合反応を進めて残留重合性単量体量を、1,000ppm以下となるよう操作しても良いが、従来懸濁重合法で公知の重合性単量体消費促進手段を使用出来る。

【0058】本発明の重合トナー製造方法に採用される手段としては、重合転化率が95%以上に達した時点で20~60℃昇温して熱に依る粘度の低下、及び熱重合の開始に依る重合性単量体の消費促進があり、この時高温で分解する重合開始剤を重合体系に共存させておくと依り効果的に重合性単量体の消費が行なわれる。

【0059】更には還流を止めてあるいは減圧して未反応の重合性単量体及び、あるいは有機溶媒を一部溜去して、残留量を1,000ppm以下とすることが生成トナーの凝集防止の点で好ましい。水中に保持する代わりに、例えは水蒸気を40~50℃にまで冷却しながら、水で湿润されたトナー粒子を過飽和の水蒸気に晒す事によって水中に保持したのと同様の効果を残しつつ、残留量を1,000ppm以下とする事も出来る。

【0060】この他、重合添加率を上げて重合性単量体を消費する方法としては、トナーの溶剤となる有機溶媒を重合体系に入れる、可塑剤をトナーの耐ブロッキング性を悪化させない程度の量を重合体系に入れる等して重合体系の粘度を低下させる方法がある。

【0061】未反応の重合性単量体及び、或は有機溶剤を除去する方法としては、トナー結着樹脂は溶解しないが重合性単量体及び、あるいは有機溶媒成分は溶解する高揮発性の有機溶媒で洗浄する方法、酸やアルカリで洗浄する方法、発泡剤や重合体を溶解しない溶媒成分を重合体系に入れ、得られるトナーを多孔化する事に依り内部の重合性単量体及び、或は有機溶媒成分の揮散面積をふやす方法があるが、トナー構成成分の溶出、その溶媒の残留性等溶媒の選択が難しいので、減圧下に重合性単量体及び、あるいは有機溶媒成分を揮散させる方法が、もっとも好ましい。

【0062】最終的には少なくとも1000ppm以下、定着時に発生する重合性単量体及びその反応残渣、或は溶剤に依る異臭を感じなくするためには、より望ま

11

しくは 100 ppm 以下にする。

【0063】重合転化率は、懸濁液 1 g に重合禁止剤を添加し、これを THF 4 ml に溶解したものを、又残留重合性単量体及び残留有機溶媒量の定量は、トナー 0.2 g を THF 4 ml に溶解したものを、それぞれガスクロマトグラフィーにて以下の条件で内部標準法により測定した。

【0064】G. C. 条件

測定装置：島津 GC-15A (キャピラリー付き)
 キャリア： N_2 , 2 Kg/cm² 50 ml/min.
 split 10 ml/13 s
 カラム : ULBON HR-1 50 m × 0.25 mm

昇温 : 50°C 5 min. hold
 ↓ 10°C/min.
 100°C
 ↓ 20°C/min.
 200°C hold

試料量 : 2 μl

標示物質：トルエン

以下、実施例及び比較例に基づき本発明を具体的に説明

スチレン	170 g
n-ブチルアクリレート	30 g
C. I. ピグメントブルー 15:3	10 g
スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル (85:5:10) 分子量 (Mw = 5万8000)	5 g
ポリアルキレン結晶化度 30% (m.p. 70°C)	40 g
ジ- t -ブチルサリチル酸クロム錯体	5 g

上記处方を 60°C に加温し、TK 式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて 12,000 rpm にて均一に分散、溶解した。これに、重合開始剤 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリル) [t1/2 = 14.0 min. at 60°C] 10 g、及びジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート [t1/2 = 1,270 min. at 60°C, t1/2 = 80 min. at 80°C] 1 g を溶解し、重合性単量体系を調製した。

【0067】前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、60°C、N₂ 雰囲気下において TK 式ホモミキサーにて 10,000 rpm で 20 分間攪拌し、トナー粒子サイズの懸濁液滴を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、60°C で 3 時間反応させた。この時点での重合転化率は 90% であった。その後、水蒸気の還流を止めて、液温を 80°C とし更に 10 時間攪拌を続けた。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えて Ca₃(PO₄)₂ を溶解し、濾過、水洗、乾燥して重量平均径 = 8.2 μm の重合トナーを得た。このトナーを 45°C、50 mM Hg の減圧下で、1-2 時間脱気処理を行なった。この時点での残留している重合性単量体量は 1.5 0 ppm であった。

【0068】得られたトナー 100 重量部に対して、B

12

する。

【0065】

【実施例】

実施例 1

イオン交換水 709 g に、0.1 M-Na₃PO₄ 水溶液 451 g を投入し、60°C に加温した後、1.0 M-CaCl₂ 水溶液 67.7 g を徐々に添加して Ca₃(PO₄)₂ を含む水系媒体を得た。

【0066】

スチレン	170 g
n-ブチルアクリレート	30 g
C. I. ピグメントブルー 15:3	10 g
スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル (85:5:10) 分子量 (Mw = 5万8000)	5 g
ポリアルキレン結晶化度 30% (m.p. 70°C)	40 g
ジ- t -ブチルサリチル酸クロム錯体	5 g

ET 法に依る比表面積が 200 m²/g である疎水性シリカ 0.7 重量部を外添した。この外添トナー 7 重量部に対して、アクリル樹脂で被覆したフェライトキャリア 9.3 重量部を混合し、現像剤とした。

【0069】この現像剤を用いて市販のカラー複写機 (CLC-500 キヤノン製) 改造機を用いて画出した。現像条件は、23°C/65% の環境下で現像コントラスト 3.20 V とした。

【0070】CLC-500 の改造機で現像転写させただけの上記転写上の未定着画像を外部定着機 (定着ローラーはフッ素系ソフトローラーとし、加圧ローラーはシリコン系ローラーとしたもの (オイル塗付機能なし)) にて定着した。定着スピードは 20 mm/sec. とした。得られた定着画像は、オフセットすることもなく、定着性に優れたトランスペアレンシー画像であった。実際に、オーバーヘッドプロジェクターにて、投影してみたところ、透明性に優れたシアン画像であった。この現像剤を 35°C の環境に 1 か月間放置したが、初期と変わらぬ良好な画質であった。

【0071】比較例 1

実施例 1 において、反応 3 時間後も同じ状態を保ち、計 8 時間後、重合転化率が 99% 以上に達した時点で、ト

13

ナーを取り出して分散剤の洗浄、乾燥処理を行なった。この時点では、残留重合性単量体量は6,000 ppmであった。このトナーを実施例1と同様にして現像剤を調整し画出しを行なったところ、実施例1と変わらぬ良好な画像であった。しかし、定着装置周辺よりスチレン臭がした。このトナーを35℃の環境下に1か月間放置したところ、トナートリボが極めて低下し、非常にカブリ

14

の多い画像となった。

【0072】実施例2~4、比較例2~4

実施例1においてワックスの結晶化度と残留重合性単量体及び或は残留有機溶媒の異なるトナーを製造した。

【0073】表1にその詳細を一覧する。

【0074】

【表1】

	ワックス 含量 (wt %)	結晶化度 (%)	重合単量体・ 溶媒残量 (ppm)	高温下放置 現像性 (35℃, 1ヶ月)	トランスペアレンシー 透明性	オイル レス定着
実施例1	15.4%	30%	150ppm	◎	○	可
2	15.4%	30%	750ppm	○	○	可
3	10%	40%	150ppm	◎	○	可
4	20%	25%	200ppm	◎	○	可
比較例1	15.4%	30%	6000ppm	×	○	可
2	15.4%	85%	150ppm	◎	×	可
3	10%	70%	700ppm	○	×	可
4	0%	-	120ppm	◎	○	不可

【0075】

【発明の効果】本発明によれば、低温でオイル塗付することなしに定着し、離型性に優れ、透明性に優れた品質

の良いフルカラーのトランスペアレンシーシートを入手できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

識別記号、 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7144-2H

G 0 3 G 9/08

3 8 4

(72) 発明者 永塚 貴幸

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

40